

Geol. vjesnik	Vol. 41	str. 197—217	Zagreb 1988.
---------------	---------	--------------	--------------

UDK 552.54:553.98:551.763.33

Izvorni znanstveni rad

## Sedimentološke i organsko-geokemijske spoznaje o bituminozno-kerogenim pojavama Radošića kod Splita

Berislav SEBECIĆ<sup>1</sup>, Anda ALAJBEG<sup>1</sup>, Maja VITEZIĆ<sup>2</sup> i Ivan OPIĆ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>INA-Razvoj i istraživanje, Proleterskih brigada 78, YU — 41000 Zagreb

<sup>2</sup>Geološki zavod, Sachsova 2, YU — 41000 Zagreb

<sup>3</sup>INA-Projekt, Savska 88a, YU — 41000 Zagreb

U Radošiću, selu udaljenom oko 25 km sjeverozapadno od Splita, nalaze se 4 bituminozno-kerogene pojave koje su proučavane sedimentološki i organsko-geokemijski.

Pojave se nalaze u senonskim karbonatnim stijenkama, a organska tvar im je vrlo srodna i pretežno aromatskog karaktera. Sadržaj organske tvari je promjenljiv i često nizak izuzevši u jednoj pojavi, koju se predlaže rudarsko-geološki istražiti.

In Radošić, a village 25 kilometers northwest from Split there are four bituminous-kerogenous occurrences, which have been studied sedimentologically and organo-chemically.

The occurrences are placed in Senonian carbonate rocks and the organic matter which they contain, is mostly of aromatic character. The content of the organic matter is variable and often low, except in one occurrence for which it is suggested to explore its mining and geological characteristics.

### UVOD

Da bi se mogle spoznati sedimentološke i organsko-geokemijske osobine bituminozno-kerogenih pojava i njihova okoliša, na jednom području kakvo je radošićko, neophodno je bilo provesti raznovrsna terenska i laboratorijska ispitivanja. Ispitivanjem se želio utvrditi tip i veličina pojava te petrografski, mikropaleontološki i mineralni sastav sedimenata u kojima je akumulirana organska tvar. Određivanjem sadržaja i sastava ukupne organske tvari htjelo se ustanoviti da li je organska tvar na relativno bliskim pojavama srodna ili ne, koji organski spojevi prevladavaju i slično.

Svrha ispitivanja bila je izdvojiti pojavu za rudarsko-geološka istraživanja te upoznati osnovne naftno-geološke osobine dijela Dalmatinske Zagore.

### PRIKAZ DOSADAŠNJIH ISTRAZIVANJA

Prema Mamužiću et al. (1957) pojave asfalta u Radošiću su (gornjo-)kredne pripadnosti i to u Tenderi (tj. Gagiću) i Kevi nalaze se u facijesu hondrodontnih i rudistnih vapnenaca u izmjeni s dolomitima, a u Galiću s rudistnim i keramosferinskim vapnencima. Pojave Gagić

i Galić vezuju za »rasjedne linije, koje se ne daju duže pratiti«. Na geološkoj karti (M 1:25.000) naznačen je utjecaj rasjedne tektonike samo za pojavu Kevo. Za ishodišne stijene za bitumen pretpostavljaju da se nalaze ispod krednih dolomita.

U Tumaču za Osnovnu geološku kartu 1:100.000 (Magaš i Marinčić, 1973) se navodi mišljenje Anića (1955) da pojave u Radošiću nemaju većeg ekonomskog značenja u smislu eksploatacije. Nalaze se u uslojenim i pločastim ili gromadastim vapnencima turonske starosti, te su vezane za uzdužne ili poprečne razlomnice. Prema oznaci na »Preglednoj karti mineralnih sirovina, list Split«, takav zaključak se odnosi za pojave u Kevi i Gagiću.

Prema Zagorcu i Rimcu (1964) u Dalmatinskoj Zagori se nalazi prijelaz gravimetrijskog minimuma u gravimetrijski maksimum. Kao materijale velike gustoće navode anhidrite i dolomite trijasa, jure i krede, a manje gustoće naslage donjeg trijasa i paleozoika. S obzirom na položaj bituminozno-kerogenih pojava u Dalmatinskoj Zagori (Vučković i Šebečić, 1986), pretpostavlja se da one markiraju rubni dio anhidritnog kompleksa i predstavljaju mjesto prodora nafte iz naslaga starijih od anhidrita.

U uzorcima iz bituminozno-kerogenih pojava Radošića odredio je Eregovac (1985) promjenjiv sadržaj ukupne organske tvari i to: 3% u Gagiću, 6% u Kevi, 8% u Lastvi pod Glavicom i 13% u Ninčevića Lokvi, te bitumena 2% u Gagiću, 5,5% u Kevi, 7% u Lastvi pod Glavicom te 9% u Ninčevića Lokvi. Konstatirao je prisustvo ugljevitog (inertinitnog) tipa kerogena te ujednačen stupanj refleksije bitumena (oko 13% R<sub>0</sub>). Bitumeni pripadaju asfaltima i djelomično gilsonitima.

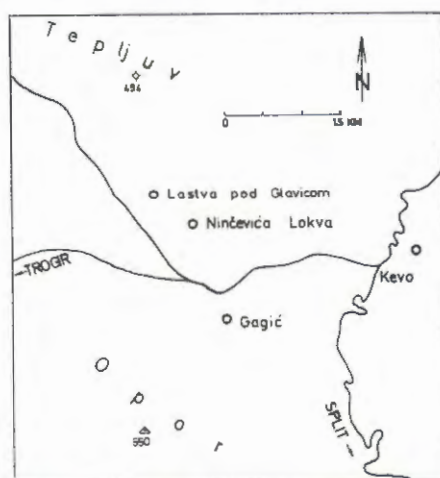
Na osnovi organsko-geokemijskih ispitivanja 3 uzorka s tri pojave iz Radošića Vitorović (1985/86) je konstatirao slijedeće: uzorak iz Gagića sadrži 0,34% kerogena, 0,14% (vezanog) bitumena II i 1,01% slobodnog bitumena I; uzorak iz Ninčevića Lokve sadrži 1,19% kerogena, 0,39% bitumena II i 5% bitumena I, dok uzorak iz Lastve pod Glavicom sadrži 0,23% kerogena, 0,07% bitumena II i 0,34% bitumena I. Iz H/C i O/C at. odnosa procjenjuje da je u uzorcima prisutan II tip kerogena\*, te ukazuje na problem interpretacije analitičkih podataka elementarne analize s obzirom na (ne)mogućnost prisutnosti pirita u kerogenu te na potrebu (ne)korekcije analitičkih podataka. Prema ispitivanju bitumena I i bitumena II zaključuje da su sedimenti koji ih sadrže rezervoarskog tipa. Odsustvo n-alkana te male količine izoprenoidnih alkana: pristana i fitana ukazuju na biodegradaciju. Odnos pristan/fitan je uglavnom manji od 1, što je značajno za redukcijske sredine.

#### SEDIMENTOLOŠKA ISTRAŽIVANJA

##### Opis bituminozno-kerogenih pojava Radošića

U Radošiću registrirane su četiri pojave prirodnog asfalta unutar seonskih karbonatnih stijena. Udaljene su od 250 m (Gagić i Kevo) do 550 m (Galić—Ninčevića Lokva i Lastva pod Glavicom) od asfaltne ceste za Split (sl. 1).

\* Prema Tissot i Welte (1978).



Sl. 1. Položajna karta bituminozno-kerogenih pojava.

Fig. 1. Position map of bituminous-kerogenous occurrences.

### Gagić

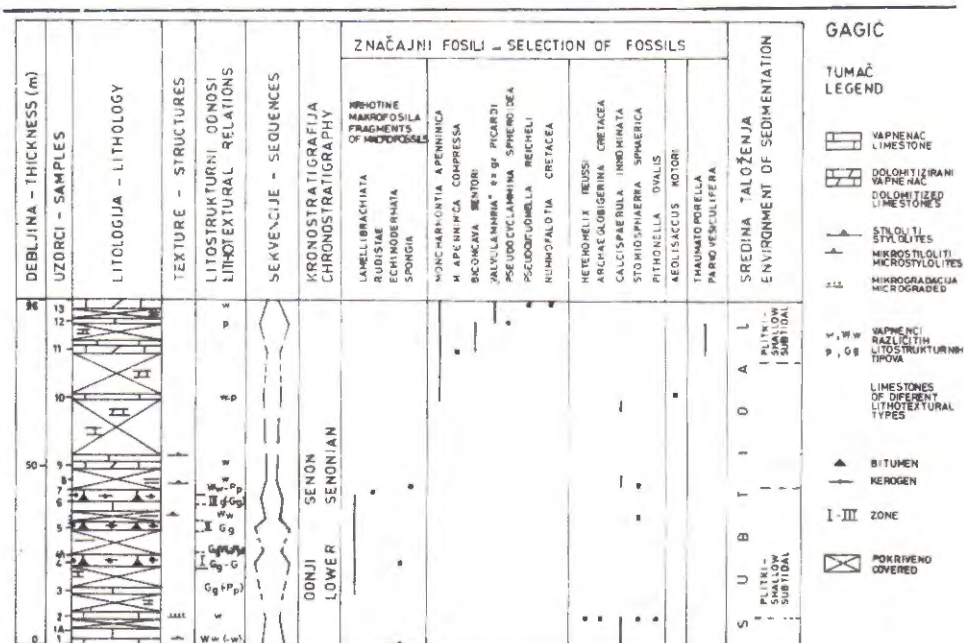
U Gagiću (prije Tenderi) nalazi se na pašnjaku više izdanaka prirodnog asfalta veličine od 0,5 m x 0,5 do 3 x 4 m (Tabl. I, sl. 1). Na tragove ras-kopavanja danas ukazuju dvije gomile složenog kamena izgrađenog od prirodnog asfalta. Većina izdanaka prirodnog asfalta je izdužena u pravcu NWN-SES, pa se pretpostavlja da je pružanje izdanaka predisponirano pružanjem značajnijih pukotinskih sistema (120—300 i 180—360). Unutar izdanaka izražen je i pukotinski sistem 65—80/75.

Po sastavu i načinu pojavljivanja asfalta Gagića su žilno-slojnog (infiltracijsko-impregnacijskog) tipa i slični su asfaltima Vinišća na pojavi Grlauša. Po sadržaju organske tvari, to su pretežno (slabo) bituminozno-kerogeni donjosenonski rudistni vapnenici-biosparruditi (Gg, Gg-Pp) i biomikruditi (Ww). Sadrže 40—80% fragmenata makrofosila. Porozitet prirodnih asfalta se sada procjenjuje uglavnom 2—3%. To su pore koje su najčešće nastale otapanjem spari kalcita. Uočena je i bituminozna vapnenačka tektonska mikrobreča s fragmentima pretežno veličine 1—2 mm, te 2—3 mm (20%).

U proučavanim vapnenačkim stijenkama bitumen se nalazi međuzrnato, unutarzrnato i u prslinama. Ima ga 0,77 do 1,44%\* ( $\bar{x} = 1,20\%$  od 4 uzorka). Gubitak žarenjem na 550 °C u debitumeniziranim uzorcima varira od 0,72 do 1,47%\* ( $\bar{x} = 0,95\%$  od 4 uzorka).

S obzirom na nizak sadržaj ukupnog bitumena i nizak koeficijent bituminoznosti proučavanog područja (1,16%) ne sugerira se obaviti detaljnije rudarsko-geološko istraživanje.

\* Ove analize i analize slijedećih pojava načinio je M. Čegec, INA-Kontrolni laboratorij.



Sl. 2. Sedimentološki profil — Gagić.

Fig. 2. Sedimentological cross section at Gagić.

Prirodni asfalti nalaze se u središnjim dijelovima triju slabo izraženih regresivno-progresivnih sekvencija. Prema pojedinačnim izdancima prirodnog asfalta stječe se dojam da su grupirani u tri zone debljine 5, 3 i 2 m (sl. 2). U podinskim i krovinskim vapnencima nalaze se oligosteginidni vapnenci. Sadrže vrste: *Calcisphaerula innominata* (Bonnet), *Stomiosphaera sphaerica* (Kauffmann), *Pitonella ovalis* (Kauffmann) i dr. Za takvu asocijaciju mikrofosila se pretpostavlja, da je taložena u nešto dubljoj sredini, nego kršje makrofosila (rudista). Ovim vapnencima je smanjen sadržaj i veličina zrna, pa su to biomikriti (w) s 20—40% fosila. U mlađim krovinskim subtidal vapnencima biomikriti i biospariti su i packstone (p) tipa, što upućuje na zaključak, da su navedeni tipovi vapnenaca sastavni dijelovi slabo izraženih regresivno-progresivnih: wackestone-packstone-wackestone sekvencija. U njima su registrirane donjosenonske bentičke foraminifere: *Mocharmontia apenninica* (De Castro), *Moncharmontia apenninica compressa* (De Castro), *Biconcava bentori* (Hamaoui & Saint-Marc), *Pseudocyclammina sphaeroidea* (Gendrot), *Pseudolituonella reicheli* (Marie), *Nummofalotia cretacea* (Schumberger) i »*Valvulammina*« iz gr. *picardi*, te alga *Thaumatoporella parvovesiculifera* (Raineri).

Bojenje mikroskopskih preparata s K-fericanimidom i alizarinom crvenim — S utvrđena je žilna i »paučinasta« (spletovi žilica) epigenetska dolomitizacija (uz. 10 i 5b). Dolospar je zapažen s kalcisparom u uzorku 9 i 13. Fe-kalcita ima u foraminiferskim fragmentima (uzorak 13).

## Ninčevića Lokva

Iskopavanje bituminozno-kerogenih dolomita započelo je za Austro-Ugarske, a obnovljeno za bivše Jugoslavije. Načinjen je manji kop, kojim je zahvaćena površina gotovo cijele pojave. Obris pojave je trapezoidalno (sl. 3). Jugozapadni dio pojave je jako rasjedan (115/85), a što se odrazilo i na izražen pukotinski sistem (130—150/70—90) u bituminozno-kerogenim dolomitima, duž kojeg su se jače odvajali i trošili ovi izdanci. Drugi, slabije izražen pukotinski sistem ima položaj 213—215/18—30. Položaj slojeva dolomita je 45 45—48, a debljina im je 40—150 cm (Tab. I, sl. 2).

Lateralno od profilne linije uočen je u bituminozno-kerogenim dolomitima jedan blago valovit sloj s budiniranom teksturom. Na kontaktu slojeva dolomita ima nodula rožnaca veličine 3,5 x 3 do 15 x 15 cm. Razmaci između nodula iznose 7—17 cm.

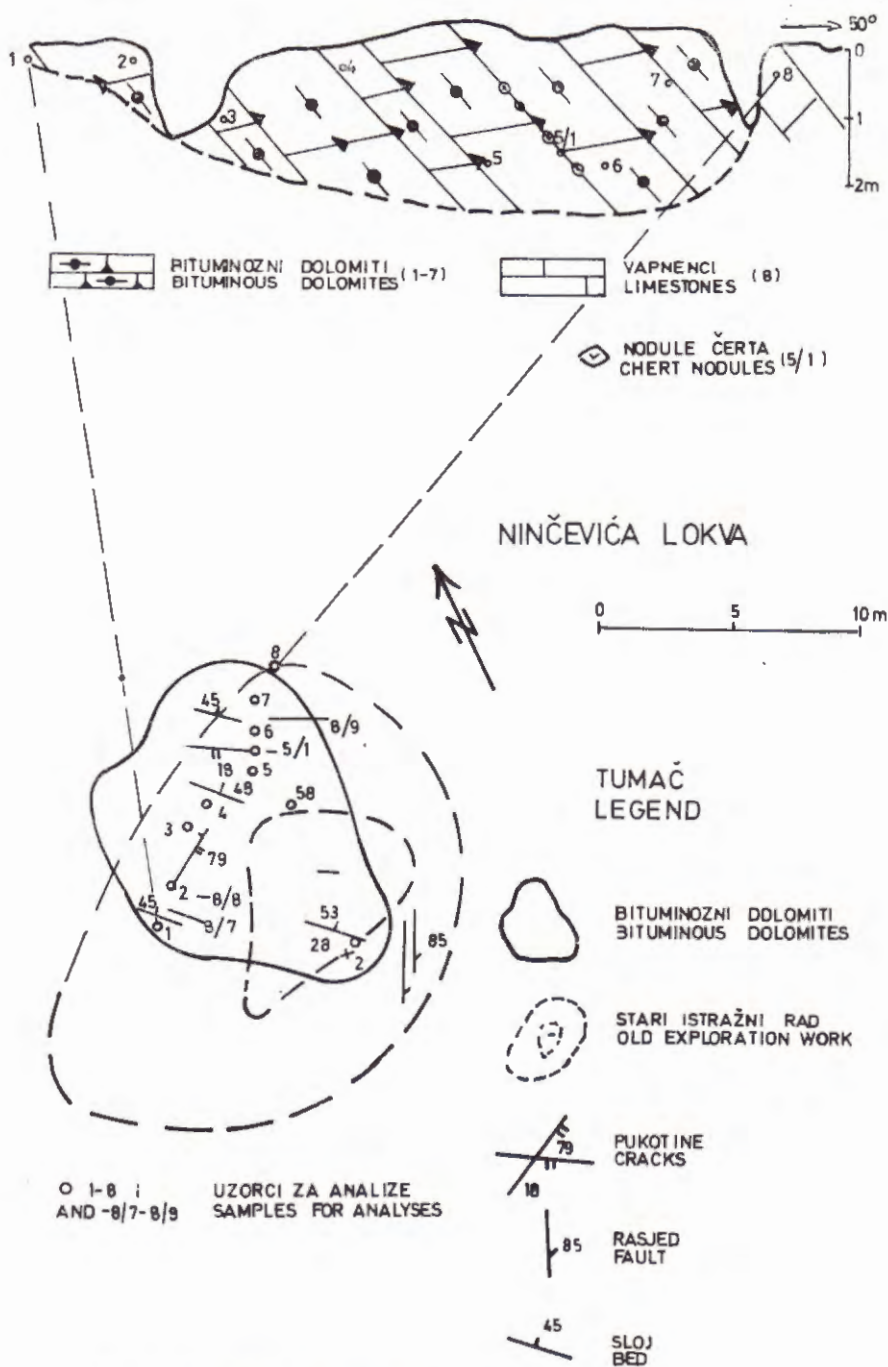
Bituminozno-kerogeni dolomiti su pretežno sitno (do srednjo) kristalasti, izuzevši varijeteta pri rubu pojave koji je srednjokristalast. Bitumena ima 1.86—9.17% ( $\bar{x}$  = 5,61% od 3 uzorka), a nalazi se u dolomitima međuroboedarski, tj. u roboedarskim porama koje su spojene u skupine od 3—5 roboedara zajedno, zatim u prslinama i mikrotilolitima. Roboedarsko-prslinski porozitet može biti povezan u mrežu. Osim tamnosmeđeg bitumena ima i crne organske tvari, za koju se pretpostavlja da je kerogen. Prema gubitku žarenjem na 550 °C, koji varira od 0.92—1.19% ( $\bar{x}$  = 1,04% od 3 uzorka), procjenjuje se sadržaj kerogena. Nalazi se u mikritnim jezgrama roboedara dolomita ili u mikritno-kerogenim pjegama veličine 0,1—0,5 mm u stijeni. Sadržaj mikrita u dolomitima se procjenjuje maksimalno do 30%. Pretežno je manji od 5%. U sitnokristalastom dolomitu na početku profila, registrirano je nekoliko roboedara Fe-kalcita. Trošni dolomiti imaju povećan porozitet, tj. 10—15%. Jezgre dolomita, osobito sitno-kristalastih, su često pročišćene, tako da je u njima sadržaj kerogena vrlo nizak. Tamo gdje se nalaze mikritne jezgre roboedri dolomita imaju po jedan svijetli ovoj od dolomita. Dolomiti su najčešće čisti, a ponegdje su slabo fosiliferi.

Prema reliktnim strukturama može se zaključiti da su dolomiti kasno-dijagenetski. Nastali su dolomitizacijom mikritnih i fosiliferno-mikritnih taloga jedne progresivno-regresivne sekvencije. Debljina bituminozno-kerogene dolomitne zone je 5 m (sl. 4). Ova pojava pobuđuje interes za slijedeća rudarsko-geološka istraživanja s obzirom na njenu debljinu, zalijeganje te relativno zadovoljavajući kvalitet sirovine.

Tragova bitumena u suturiranim mikrotilolitima ima u podinskim vapnencima, koji su po tipu slabo do djelomično dolomitizirani (intra-klastični-)biomikriti (w) s 15—35% alokema. Intra-klasta ima do 5%, a potječu od foraminifera i algi. Tragovi bitumena su također nađeni i u krovinskim dolomitiziranim vapnencima — fosilifernim pseudosparitima i biopseudosparitima.

## Lastva pod Glavicom

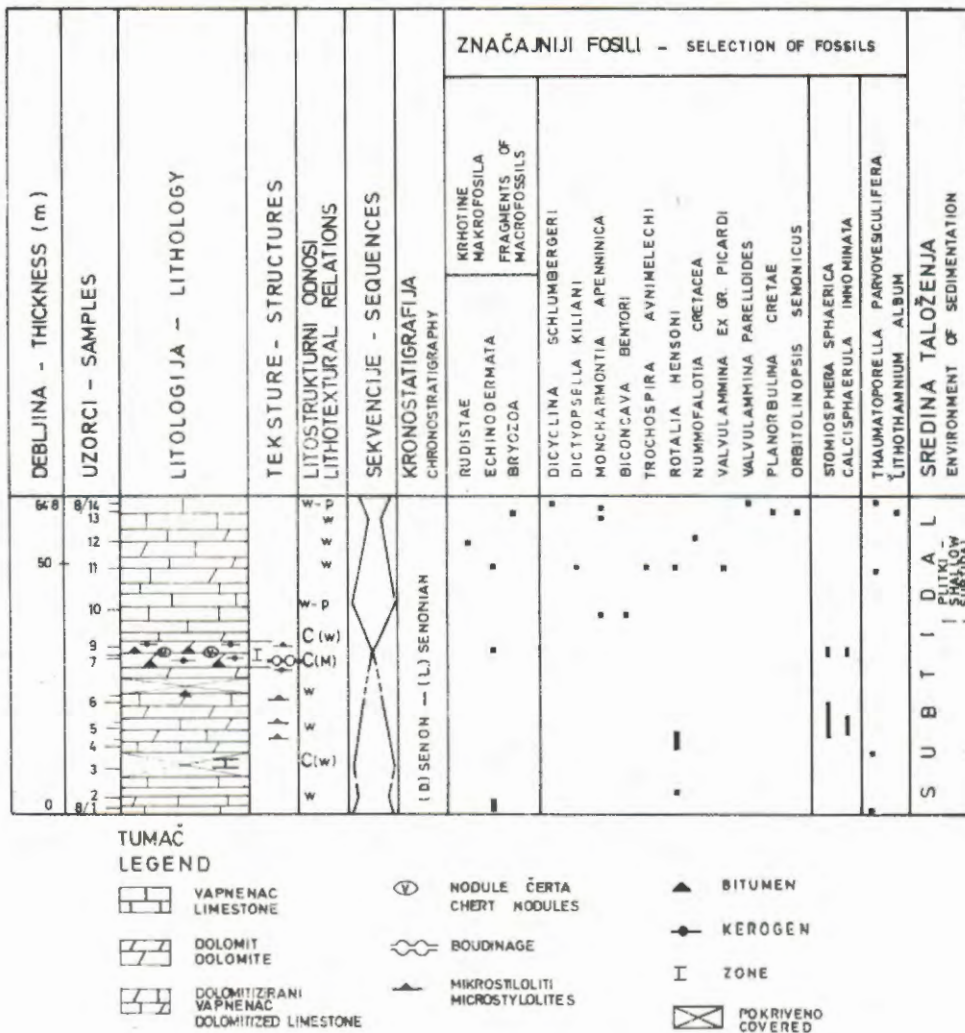
Ova mala pojava prirodnog asfalta također je iskopavana prije II svjetskog rata. U njoj je načinjen raskop dimenzija 6 x 3 x 3,5 m (sl. 5). Pojava je infiltracijskog tipa, a njen površinski obris je zvonastog oblika. Zapadna granica tijela je tektonizirana, pa se tu nalazi zona raspucalih vap-



Sl. 3. Grafički prikaz pojave u Ninčevića Lokvi.

Fig. 3. Graphic representation of the occurrence at Ninčevića Lokva.

## NINČEVIĆA LOKVA



Sl. 4. Sedimentološki profil — Ninčevića Lokva.

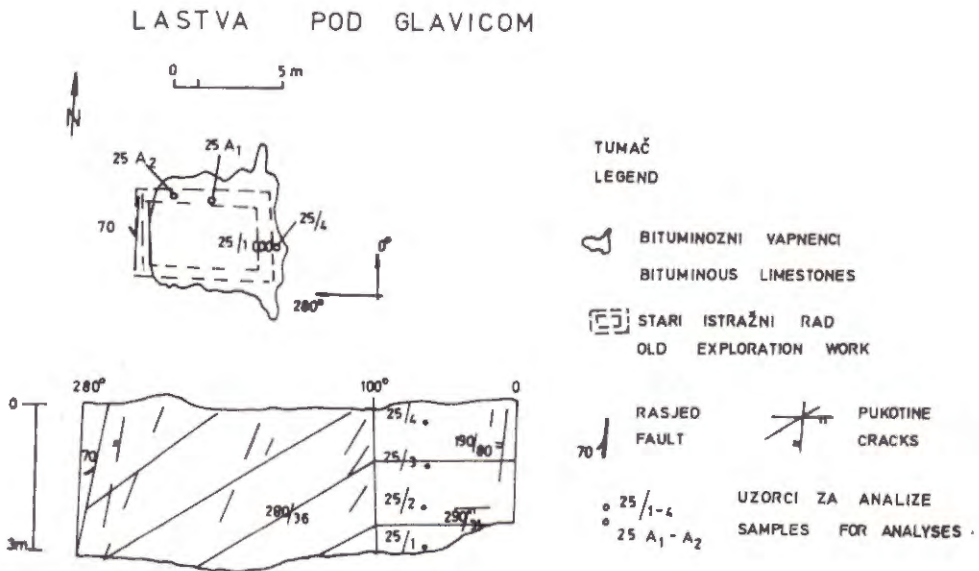
Fig. 4. Sedimentological cross section at Ninčevića Lokva.

nenaca. Zapaženo je, da je infiltracija vapnenaca s bitumenom najizraženija u pukotinskom sistemu 280/80 i 100/80. Nagib pukotina za isti smjer varira u raskopu od 30—80° (Tab. I, sl. 3).

Vapnenci su po tipu biomikriti (w), i intraklastični biokriti (w); djelomično su (10—20%) dolomitizirani, ili ako su jako dolomitični to su intraklastični biodolospariti (g, ekv. w). Sadržaj bitumena varira od 2,02—7,76 ( $\bar{x} = 4,85\%$  od 4 uz.), a gubitak žarenjem na 550 °C od 0,59—0,90% ( $\bar{x} = 0,74\%$ ). Bitumen se nalazi u pukotinama, prslinama i mikrotiloliti-

tima, koji su po tipu suturirani i valovito-suturirani. Bitumenizacija je najmlađi proces, koji je uslijedio nakon kalcitizacije. Utvrđeno je da mikrostiloliti sijeku mikritnu osnovu, romboedre srednje i krupnokristalastog dolomita i fragmente mikrofosila. Vapnenac je raspucavan, ponegdje slabo drobljen i epigenetski kalcitiziran.

Sekvencijalno, bituminozno-kerogeni vapnenci Lastve pod Glavicom se nalaze u središnjem dijelu senonske regresivno-progresivne sekvencije. U sekvenciji neznatno varira sadržaj alokema, kako vertikalno tako i lateralno. Debljina orudnjene zone je 3 m (sl. 6).



Sl. 5. Grafički prikaz pojave u Lastvi pod Glavicom.

Fig. 5. Graphic representation of the occurrence at Lastva pod Glavicom.

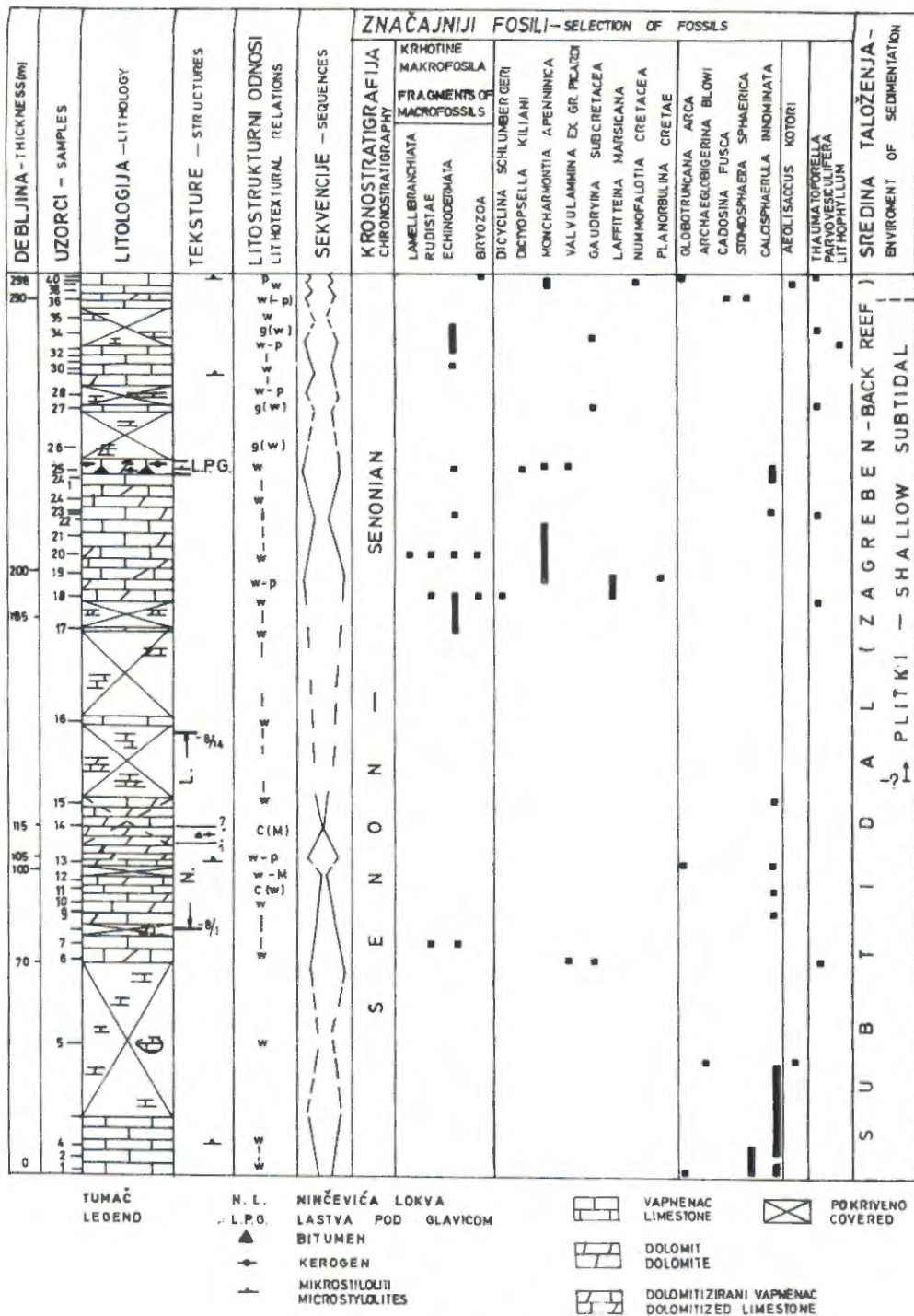
U podinskim vapnencima, koji su po tipu slabo i djelomično dolomitizirani biomikriti (w), registrirani su tragovi bitumena u žilici. U krovinskim vapnencima — intraklastičnim biodolospiritima (g, ekvivalentno w) i u djelomično dolomitiziranim i cementiranim biomikritima (w) ima također u mikrostilolitu tragova bitumena.

U krovini se nalazi i brečasti vapnenac koji indicira na slabije tektonske poremećaje unutar krovinskih senonskih vapnenaca. Istim pukotinskim sistemom na zapadnoj strani raskopa ograničena je pojava asfalt-nog izdanaka.

#### Kevo

Prirodni asfalti Kevo su uglavnom grupirani u vrlo male izdanke veličine 1,2 x 0,6 m, a izuzetno u izdanak 7 x 1 m. Taj najveći izdanak je sa-





Sl. 6. Sedimentološki profil — Galić.  
Fig. 6. Sedimentological cross section at Galić.

mo dijelom raskopavan, a potom i pretežno zatrpan. U njemu ima (u odnosu na manje izdanke), relativno najviše toulén-bitumena (1,74 i 2,77%). Po tipu to je slabo kerogeno-bituminozna vapnenačka tektonska breča s fragmentima veličine 2—6 mm. Ostala tri uzorka iz drugih izdanaka su slabo bituminozno-kerogeni vapnenci koji sadrže 0.16—0,92% t. bitumena. Gubitak žarenjem na 550 °C u ispitivanim uzorcima varira od 0.97—2,07%. Infiltracija bitumena u vapnence uslijedila je nakon njihove epigenetske kalcitizacije. Vapnenačka komponenta prirodnih asfalta je izgrađena uglavnom od globotrunkanskih biomikrita (w) donjosenonske pripadnosti.

### Litostratigrafsko povezivanje pojava u Galiću

Da bi se moglo izvršiti stratigrafsko povezivanje sedimenata u kojima se nalaze bituminozno-kerogene pojave na proučavanom području načinjena su dva kraća sedimentološka profila duž pojava i njihova okoliša: Gagić (sl. 2) i Ninčevića Lokva (sl. 4), dok su jednim dužim profilom u Galiću (sl. 6) povezane dvije bliske pojave i to Ninčevića Lokva i Lastva pod Glavicom.

Na temelju petrografskih i mikropaleontoloških odredbi može se zaključiti da u vapnencima Galića do 105 m prave debljine ima najmanje 3 progresivno-regresivne sekvencije, s time da je slaba regresivnost prvih sekvencija izražena samo povećanjem sadržaja alokema unutar istog litostruktturnog tipa, tj. wackestone, dok je u trećoj sekvenciji dosegla međutip, tj. wackestone — packstone (w-p). Točan broj »podinskih« sekvencija nije se mogao odrediti, jer nedostaju izdanci karbonatnih stijena, a prema vrlo sitnim produktima trošenja u oranici ili livadi može se zaključiti da se dublje nalaze vapnenci.

Vapnenci su cm i dm uslojeni oligosteginidno-foraminiferski biomikriti (w i w-p) donjosenonske pripadnosti. Taloženi su u subtidalu. Od oligosteginida registrirani su: *Calcisphaerula innominata* (Bonet), *Calcisphaerula innominata lata* (Adams et al.) i *Stomiosphaera sphaerica* (Kaufmann). Među planktonskim foraminiferama zastupljene su: *Globotruncana arca* (Cushman), *Archaeoglobigerina blowi* (Pessa gnó) i dr. Od bentičkih foraminifera ima slijedećih familija: Discorbidae, Anomalinidae, Heterohelicidae, Nodosariidae, Miliolidae, a registrirani su još rodovi: »*Valvulammina*« ex gr. *picardi*, *Rotalia*, *Moncharmontia*, *Cadosina*, *Quinqueloculina*, *Marssonella*, *Bulimina*, *Lenticulina*, *Fron-dicularia* i *Spiroplectammina*. Ima vrlo malo i fragmenata taumatoporela, fragmenata rudista, ehinodermata i brioza. Registriran je i *Aeolisaccus kotori* (Radoičić). Biomikriti od 70—105 m su zahvaćeni dolomitizacijom, a mjestimično i jakom rekristalizacijom (uz 11 i 8/3), pa ih nazivamo biopseudosparitima (Šebečić, 1978). Uočena je žilica s Fe-dolomitom (uz 9).

Od 105—115 m nalaze se sivi sitnokristalasti dolomiti, koji su nastali dolomitizacijom fosilifernih mikrita (uz 14) i mikrita. Istočno od ove jalove dolomitne zone nalaze se u Ninčevića Lokvi i bituminozno-kerogeni dolomiti slojnog tipa (sl. 4). Za mikritne taloge iz kojih su nastali diagenetski dolomiti značajno je, da su stvarani u subtidalu i to u fazi izmjene progresivno-regresivnog sedimentacijskog ciklusa, koji karakteri-

zira alokemijski minimum. Na stanovito produbljavanje sredine taloženja, u kome su taloženi mikritni talozi, ukazuje relativno povećani sadržaj silicija, nodule čerta te planktonske foraminifere u njima (uz 8/5b). Da su dolomitizacijom zahvaćeni baš mikritni talozi lako je naći objašnjenje u fizičko-kemijskim osnovama tumačenja procesa dolomitizacije. Naime, manji kristali su topiviji od većih, jer na njihovim površinama djeluje mnogo veća slobodna energija za interakciju s Mg-otopinom.

Od 115—185 m nalaze se dolomitizirani vapnenci tipa wackestone (w), odnosno djelomično dolomitizirani intraklastični biomikriti i intramikriti (uz 15). Intraklasta sadrže 3—10%, a fosila 20—25%. Od fosila registrirani su *Calcisphaerula innominata* Bonnet, *Rotalia* sp., *Lenticulina* sp., Miliolidae i krhotine ehinodermata. S obzirom na pokrivenost terena i dolomitizacija naslaga ne isključuje se pomicanje granice dubljeg subtidala prema 185. m.

Od 185—290 m zapažena je promjena mikrolitofacijesa. Fosili su nešto većih dimenzija, a ima i intraklasta. Osim intraklastičnih biomikrita — biomikrudita (w), čija zrna dosežu 2—3 mm, ima intrabiomikrita (w-p), intraklastičnih biosparita i biodolosparita (g, ekvivalentno w) te biomikrita (w i p), koji su slabo do djelomično dolomitizirani. Svi navedeni tipovi vapnenaca u suodnosu čine sastavne dijelove slabo izraženih regresivno-progresivnih sekvencija tipa w - (w-p) - w koje su taložene u plitkom subtidalu. U tim vapnencima osim krhotina ehinodermata, rudista i brioza ima i fragmenata algi: *Thaumatoporella parvovesiculifera* (Raineri) i drugih koralinaceja. Među foraminiferama prevladavaju bentičke vrste. Najučestalije su: *Moncharmontia apenninica* (De Castro) i *Laffitteina marsicana* (Farinacci). Registrirane su još *Dicyclina schlumbergeri* (Munier-Chalmas), *Gaudryina subcretacea* Cushman, *Dictyopsella kiliani* Schlumberger, »*Valvulammina*« ex gr. *picardi*, *Idalina* sp., *Gyroidina* sp., *Triloculina* sp., *Gavelinella* sp., *Gaudryina* sp. i *Textularia* sp. U podintervalu od 232—235 m nalazi se infiltracijska bituminozno-kerogena pojava u Lastvi pod Glavicom (sl. 5).

Od 290 do 298 m registrirani su djelomično cementirani biomikriti (w i p) sa 35—60% mikrofosila, intraklastični biosparit (g, ekv. w, uz 39) te djelomično dolomitizirani intraklastični (3—5%) biomikriti (w). U ovim dubljim subtidal vapnencima ističemo nalaze ovih foraminifera: *Nummofalotia cretacea* (Schlumberger), *Moncharmontia apenninica*, *Cadosina fusca* Wanner i *Globatruncana arca* (Cushman), te *Aeolisaccus kotori* (Radoičić) i *Stomiosphaera sphaerica* (Kaufmann).

Litostrukturni, odnosno sekvencijalni odnosi proučavanih karbonatnih naslaga su rezultatni odnosi vrlo složenih sedimentacijskih procesa među kojima je razaranje krpastih grebena imalo stanovit utjecaj. Na odlaganje karbonatnog detritusa, tj. odnose zrno-mulj, pretpostavlja se da su znatno utjecali i progresivno-regresivni odnosi. Istraživanja u tom pravcu su aktualna i nastavljaju se u ekvivalentnim i drugim naslagama na širem trogirskom području.

#### Mineralni sastav stijena u pojavama

Na temelju petrografskih analiza (Sebečić, 1986) i rendgenskih analiza (Slovenec, 1987), utvrđeno je da su bituminozno-kerogene stijene

Radošića uglavnom čiste karbonatne stijene u kojima dominira dolomit (Ninčevića Lokva) ili kalcit (Gagić, Lastva pod Glavicom).

Nakon otapanja karbonata u razrijeđenoj HCl, te odstranjivanja topive organske tvari — bitumena s azeotropnom smjesom benzena i metanola, osim organske netopive tvari čiji sadržaj doseže do 4%, registriran je u netopivom ostatku još kvarc (do 3%), te tragovi minerala glina, koji se zbog višeg sadržaja organske tvari nisu mogli jednoznačno odrediti. Prema Slovenec (1987) vjerojatno se radi ili o jako degradiranom hidrotinjcu, ili o nepravilnoj interstratifikaciji filosilikata. Izuzetno je registrirano prisustvo vrlo malo pirita na lokalitetu Lastva pod Glavicom. U središnjem dijelu bituminozno-kerogenih dolomita Ninčevića Lokve je povišen sadržaj vrlo sitno-(-kripto) kristalastog kvarca (3—5%, uzorci 5 i 6, sl. 3), što je svojevremeno utjecalo na dijagenetsko formiranje čertnih nodula (npr. uzorak 5/1) između dva sloja dolomita. Da je dekompozicija silicijskih dolomita ostavila vidljive tragove u strukturi dolomita uočeno je to i po visokoj (10—15%) poroznosti ovih dolomita. Analizom jedne kvarcne nodule je utvrđeno da sadrži približno 15% karbonata. U prslinama i dendritnim prevlakama ima malo epigenetskog bitumena. Bojenjem s K-fericijanidom i alizarin crvenim S je uočeno u bituminoznim dolomitima nekoliko romboedara Fe-kalcita (uzorak 8/7) a u podinskim slabo do djelomično dolomitiziranim biomikritima (w) žilice s epigenetskim Fe (-Mn) karbonatom (uzorak 8/4B).

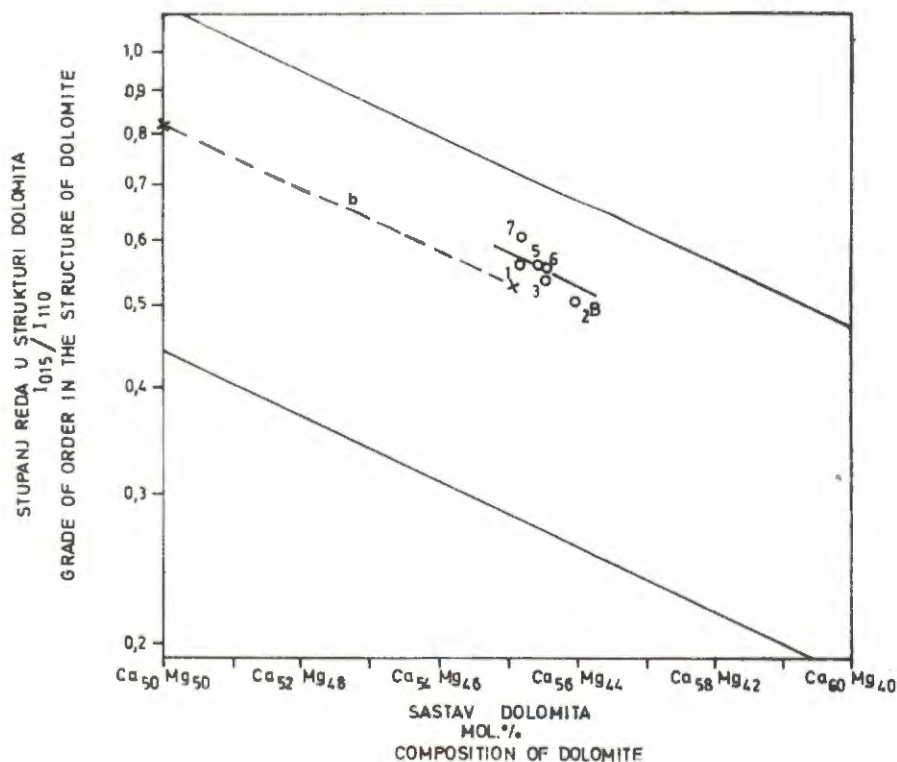
Primjenom rendgenske difrakcije na prahu dolomitima je određen sastav i stupanj reda u njihovoj strukturi (Slovenec, 1987). Sastav je determiniran prema vrijednostima međumrežnog razmaka  $d_{104}$  dolomita i on varira od  $C_{55,2}Mg_{44,8}$  do  $C_{56,0}Mg_{44,0}$  ( $\bar{x} = C_{55,5}Mg_{34,5}$  od 6 uzoraka).

Stupanj reda strukture dolomita definirali su Goldsmith i Graf (1958) kao odnos intenziteta rendgenskih refleksa 015 i 110. Za analizirane uzorke on varira od 0,50—0,61 ( $\bar{x} = 0,55$  od 6 uzoraka). Iz odnosa između sastava i stupnja reda u strukturi senonskih dolomita Ninčevića Lokve, koji su projicirani u semilogaritamski dijagram prema Fuchtbaueru i Goldschmidt (1965), može se zaključiti da su proučavani dolomiti grupirani u uskom području paralelno s graničnom linijom za mnogobrojne odnose u dolomitima razne kronostratigrafske pripadnosti i paralelno s linijom (b) koju su nacrtali Goldsmith i Graf (1958), a odnosi se na dva uzorka prirodnih dolomita. Nadalje, očekuje se da dolomiti s nižim stupnjem strukturnog reda imaju i viši sadržaj kalcija što je u našem primjeru potvrđeno (sl. 7).

## ORGANSKO-GEOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA

### Piroliza i othlapljivanje organske tvari

Uzorci bituminozno-kerogenih stijena samljeveni su na finoću čestica  $<100$  u, podvrgnuti su pirolizi na 550 °C (10 min) ili othlapljivanju na 350 °C (30 min) u protočnoj atmosferi dušika uz strogo kontrolirane uvjete, koji omogućavaju kvantitativno prikupljanje otpuštenih organskih spojeva uz visoku ponovljivost (Alajbeg i Štipak, 1985).



Sl. 7. Odnos između sastava dolomita i stupnja reda u strukturi senonskih dolomita Ninčevića Lokve.

Fig. 7. Relation between the composition of dolomites and the grade in the texture of Senonian dolomites at Ninčevića Lokva.

Pirolizom je određen sadržaj ukupne organske tvari. On varira u uzorcima iz Gagića od 0,4—3,1% ( $\bar{x} = 1,4\%$  od 4 uzorka), u uzorcima Ninčevića Lokve od 1,7—6,4% ( $\bar{x} = 3,4\%$  od 7 uzoraka), u uzorcima Lastve pod Glavicom od 1,1—5,4% ( $\bar{x} = 2,5\%$  od 5 uzoraka), a u uzorcima Keva od 0,4—1,4 ( $\bar{x} = 0,8\%$  od 4 uzorka). Othlapljivanje je izvršeno na odabranim uzorcima i njime je određen sadržaj niskomolekulne organske tvari, tj. bitumena. Tako je on u uzorku (4) iz Gagića 0,4%, u uzorku (2B) iz Ninčevića Lokve 1,9%, u uzorku (25/2) iz Lastve pod Glavicom 0,3%, te u uzorku (2B) Keva 0,3%. Odabrani kromatogrami, dobiveni plinskom kromatografijom visokog razlučivanja za pirolitičke i othlapljene produkte, prikazani su na sl. 8 i sl. 9.

Identificirani sastojci produkata pirolize organske tvari uzorka iz Radošića nacrtani su na sl. 10.

Na temelju organsko-geokemijskih ispitivanja može se konstatirati, da je u bituminozno-kerogenim pojavama Radošića promjenljiv i često nizak sadržaj ukupne organske tvari, a i bitumena. Donekle, izuzetak tome

su sadržaji organskih tvari u pojavi Ninčevića Lokva, koju se predlaže detaljnije rudarsko-geološki istražiti.

Premda varira količina organske tvari unutar pojava, utvrđena je nje-na genetska srodnost (sl. 8—10). Organska tvar je pretežno aromatskog karaktera i to od benzena preko alkilbenzena i alkenilbenzena, prema indenu i indanu i njihovim homolozima, pa preko naftalena i homologa do tricikličkih sastojaka kao što su fenalen, fenatren i antracen. Samo dije-lom se uočavaju i alifatski produkti pirolize, a uočeno je i nekoliko spo-jeva sa sumporom tipa benzotiofena.

Razlike u prisutnosti broja identificiranih sastojaka treba pripisati raz-likama u zastupljenosti alifatske komponente. Te razlike su vjerojatno posljedica mikrobiološke alteracije.

### Izotopni odnosi u organskoj i anorganskoj tvari

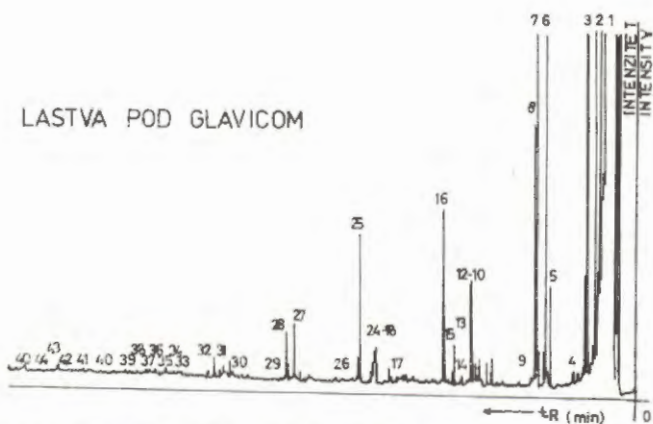
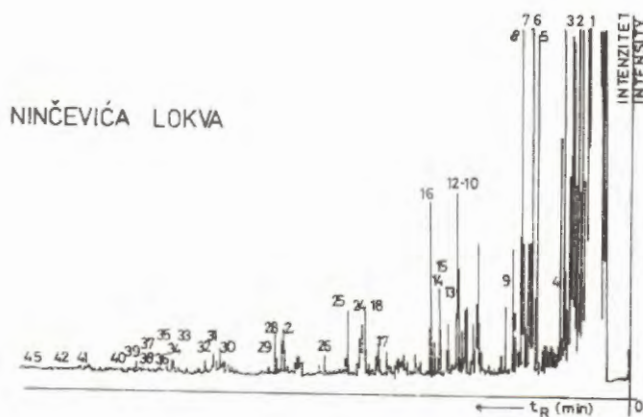
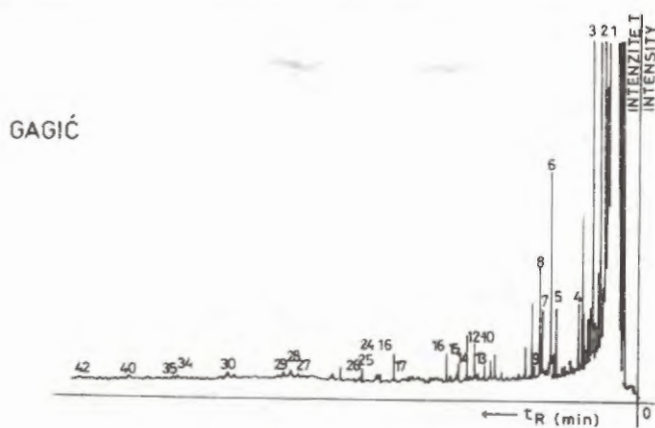
Prema analizama spektrometra masa koje su načinili Pezd i Per-ko (1986) može se zaključiti da ispitivana 3 uzorka kerogena, te bitume-na II i bitumena I iz tri bliske bituminozno-kerogene pojave u Radošiću i to Gagić, Ninčević Lokva i Lastva pod Glavicom, uglavnom pripadaju istim uzorcima. Odnosi izotopa ugljika  $\delta^{13}\text{C}$  u kerogenu variraju od  $-23,51$  do  $-24,13\text{‰}$ , u bitumenu II od  $-24,23$  do  $-23,31\text{‰}$  a u bitume-nu I od  $-24,07$  do  $-24,75\text{‰}$ .

Kerogen u vapnencu Lastve pod Glavicom u odnosu na kerogen drugih pojava u Radošiću je obogaćen teškim izotopom ( $^{13}\text{C}$ ), dok ga kerogen iz dolomita Ninčevića Lokve ima relativno najmanje. To je u skladu ili s utjecajem relativno manjeg prevladavanja kopnene, tj. inertititne (E r- c e g o v a c, 1985) tvari u kerogenu, ili, što se ne isključuje vezano za razlike koje se za sada ne mogu objasniti, osim, tvrdnjom da su kerogeni još nedovoljno homogene smjese, pa zbog toga izotopni omjeri pokazuju heterogenost (L e w a n, 1983). Znatno povećan sadržaj lakih ugljikovo-dika u bitumenu I (10003 ppm) i bitumenu II (738 ppm) Ninčevića Lokve (V i t o r o v i ć 1985/86), u odnosu na sadržaje ugljikovodika u bitumeni-ma drugih pojava (npr. 782 i 29 ppm iz uzorka Lastva pod Glavicom), mogao je rezultirati niže sadržaje  $^{13}\text{C}$ . Također, prema relativno najvećoj količini alkana (6,6%) u bitumenu II može se zaključiti da su oni bili, u odnosu na alkane drugih bitumena (II), najmanje podvrgnuti biodegra-daciji. Prema  $\delta^{13}\text{C}$  može se hipotetizirati, da su bitumeni I i II Gagića raz-ličitog porijekla.

Odnosi izotopa ugljika, a i sumpora ( $\delta^{34}\text{S}$   $-7,34$  do  $-11,64\text{‰}$ ) u kero-genima ukazuju na njihovo biogeno porijeklo. Za anorgansku, tj. karbo-natnu, komponentu stijena može se zaključiti da je stvarana u morskoj sredini, jer joj izotopni odnosi variraju za  $\delta_{\text{PDB}} = -1,14$  do  $+2,39\text{‰}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +2,50$  do  $+3,58\text{‰}$ .

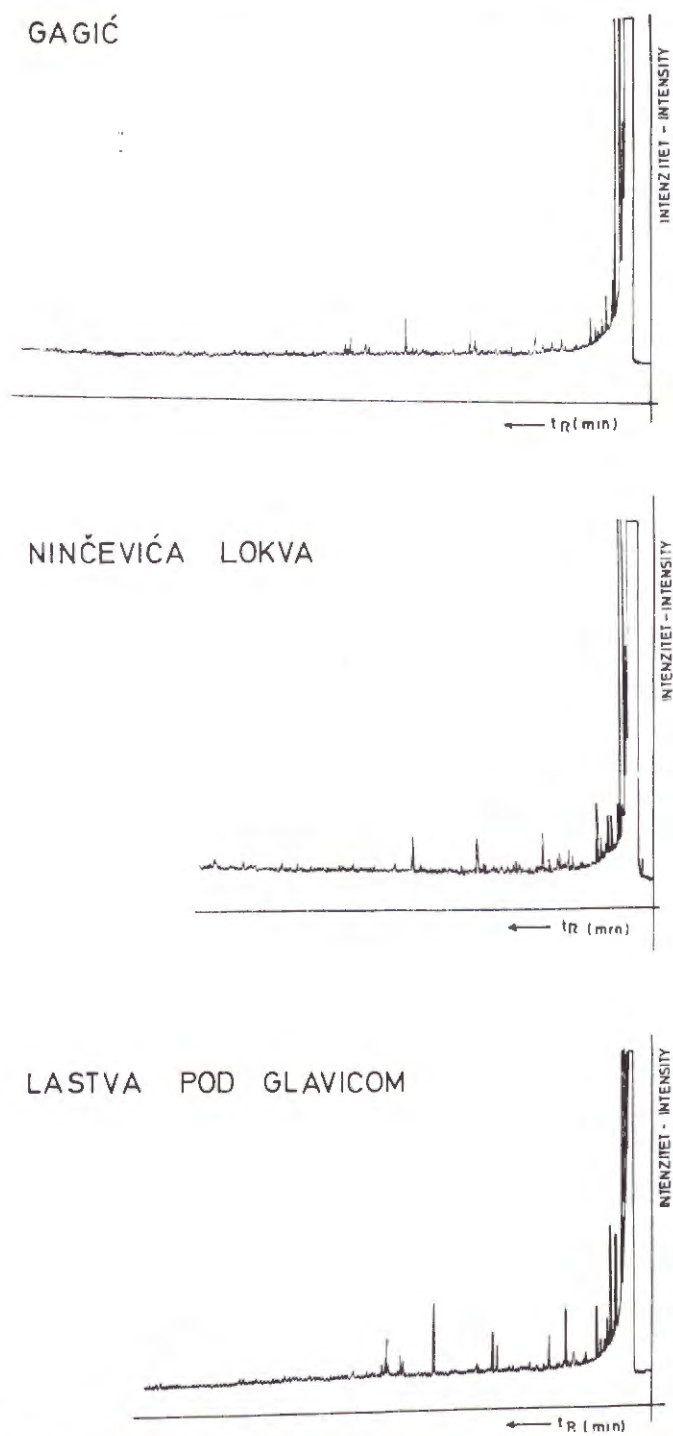
### Mikroelementi u pepelu organskih tvari

Akumulacija mikroelemenata u sedimentima koji su obogaćeni s or-ganskom tvari vrši se na razne načine: bioprodukcijom, sorpcijom, fizič-kom adsorpcijom, (ko)precipitacijom sa sulfidima te uz povišen salinitet.



Sl. 8. Kromatogram produkata pirolize (550 °C) organske tvari Radošića.

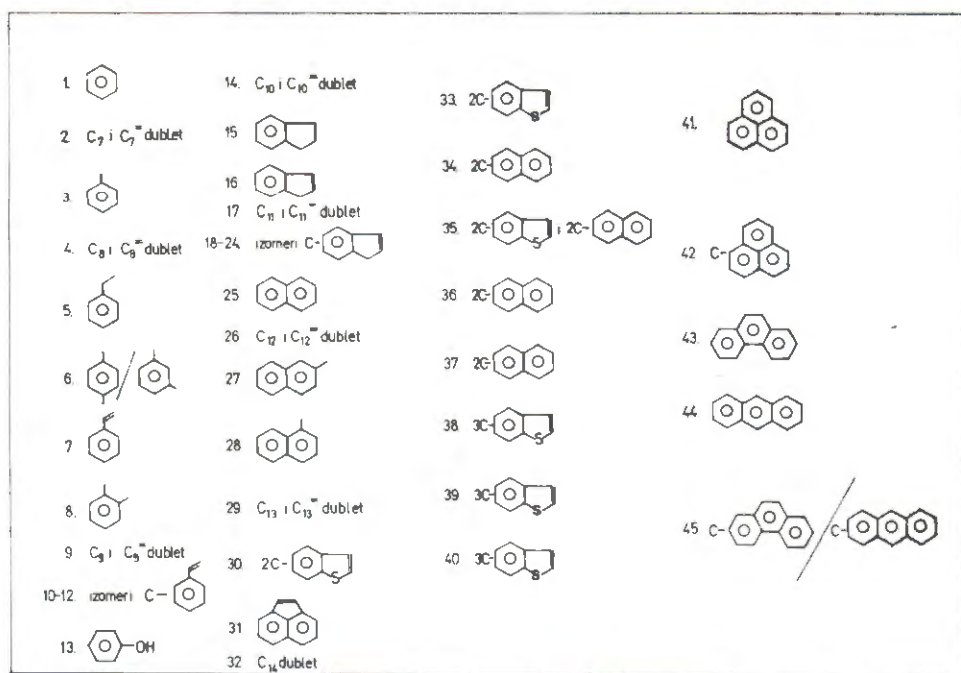
Fig. 8. Chromatogram of pyrolysis products (550 °C) of organic matter at Radošić.



Sl. 9. Kromatogram othlapljenja organske tvari (350 °C) Radošića.

Fig. 9. Chromatogram of volatilized organic matter (350 °C) at Radošić.





Sl. 10. Identificirani sastojci produkata pirolize organske tvari iz Radošića.

Fig. 10. Component parts identified from products of pyrolysis of organic matter samples from Radošić.

Ima mikroelemenata koji se mogu akumulirati na više načina (npr. V, Ni, Cu i Zn) ili samo na jedan način (B). Poznato je da kalcit adsorbira Sr, Ba, Co, Zn i dr., a dolomit osim Ba, Co, Zn i Pb. Glinovita tvar pak adsorbira V, Ni i Cu, dok sulfidi adsorbiraju npr. Cu, Pb, Zn i Sn. Ovo se navodi zbog sagledavanja mogućih utjecaja u akumuliranju mikroelemenata u pepelu određenih tipova organske tvari. Zbog toga je svrha provedenih komparacija i korelacija mikroelemenata u pepelu različitih tipova organske tvari, prvenstveno usmjerena na utvrđivanje osnovnih spoznaja o spektru mikroelemenata i na razmišljanje o njihovoj raspodjeli.

Ispitivanje je izvršeno\* na spektrografu velike disperzije (model STE-1), koji ima dvije difrakcione rešetke, te kvarcnu i staklenu prizmu. Ukupno je određen sastav i sadržaj 21 mikroelemenata, i to u 3 uzorka iz Radošića (Vitorović 1985/86) i u 3 uzorka iz Vinišća (Vitorović 1984), koji su gotovo iste kronostratigrafske pripadnosti. Obradom uzoraka s raznih bituminozno-kerogenih pojava jednog šireg — trogirskog područja želio se dobiti uvid u sličnosti i razlike u spektrima mikroelemenata.

\* Z. Maksimović, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Na temelju sadržaja mikroelemenata u pepelu kerogena, te bitumena I i bitumena II u ispitivanim uzorcima konstatirali smo, da su pepeli kerogena u odnosu na pepele bitumena (I i II), uglavnom obogaćeni s B i Zr, dok su pepeli bitumena u odnosu na pepele kerogena obogaćeni sa Zn, Ni i dijelom Sr.

U kerogenu Radošića najviše je sorbirano V, Ni i Mo (uglavnom više od 500, a čak i više od 1000 ppm).

Znatno manje ima tih mikroelemenata i u bitumenu I i II. Bitumeni su osobito obogaćeni sa Zn i to oko 400 ppm u bitumenu I, te od 1500—2500 ppm u bitumenu II.

U odnosu na ispitivane pepele kerogena Vinišća, pepeli kerogena Radošića sadrže više Zr, ali manje B, Ni, a ne sadrže Zn, Sn, Be i Nb. Pepeli bitumena Radošića sadrže u odnosu na analizirane pepele bitumena Vinišća više Zn i Sr, ali manje Ni, dok ne sadrže Nb i Sn.

Kako se raspolagalo samo s 4 kompletne analize mikroelemenata kerogena, bitumena I i bitumena II, za sada se nisu mogli izvesti potpuniji zaključci o grupiranju mikroelemenata. Prema grupiranju mikroelemenata u pojedinim tipovima organske tvari (sl. 11), koje je izvedeno klaster analizom pomoću preuređenog kompjutorskog programa (Mc Cammon i Wenniger 1970), može se hipotetizirati da postoji sličnost u grupiranju mikroelemenata u kerogenu i bitumenu II. Vrlo visoku linearnu korelativnu vezu u grupiranju koeficijenata korelacije pokazuje B i Ba, Ga i Mo, te Ni i Sn (V). U bitumenu I međusobno se vrlo povezani Cu i Ag, Be i Cr, te Sn, Ni, V, Nb i Zr. Samo za kerogen je još posebno vrlo dobro izražena povezanost između Y i La, Co i Cr i Sc i Sr, a posebno u bitumenu II Mn i Zn, te Sr i Pb.

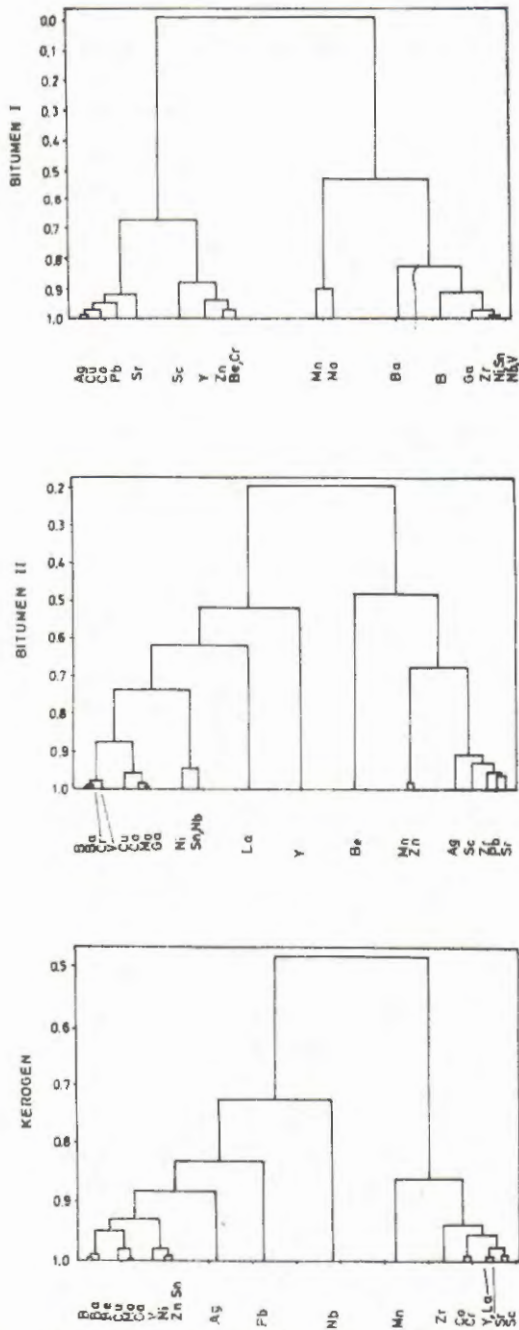
#### ZAKLJUČAK

Na osnovi dosadašnjih geoloških istraživanja bituminozno-kerogenih pojava Radošića utvrđeno je da se pojave nalaze u gornjokrednim naslagama, te da ih markira rasjedna tektonika. To su rezervoarski sedimenti, čija je organska tvar biodegradirana. Za bitumen je ustanovljeno da pripada asfaltima, a dijelom i gilsonitima. Potvrđeno je da pojave nemaju veće ekonomsko značenje.

Utvdili smo, da su u vapnencima proučavane pojave bitumena žilnog i žilno-slojnog tipa, a u dolomitima slojnog tipa. Akumulacija organske tvari vezana je za vapnence nastale u regresivno-progresivnim fazama cikličke sedimentacije ili za kasno dijagenetski dolomit, koji je nastao iz mikritnog taloga dijelom obogaćenog sa silicijom. Sekvencijalna analiza provedena je na temelju studije litostrukturnih odnosa.

Organska tvar je u svim pojavama vrlo srodna, bez obzira na njenu količinu i udaljenost između pojava. Uočene razlike u određivanju sadržaja bitumena, kerogena i ukupne organske tvari nastale su zbog primjene raznih analitičkih metoda.

Organska tvar je pretežno aromatskog karaktera. Uz pretpostavku da je razlika u zastupljenosti alifatske komponente u ispitivanim uzorcima, posljedica mikrobiološke alteracije može se zaključiti da je bitumen



Sl. 11. Grupiranje mikroelemenata pepela tipova organske tvari bituminozno-kerogenih pojava trogirskog područja (Radošića i Vinišća) u »grozdove«.

Fig. 11. Clustering of microelements of types of organic matter ashes from bituminous-kerogenous occurrences in the region of Trogir (Radošić and Vinišće).

nastao iz kerogenog tipa II. Na ovaj tip kerogena koji puta ukazuje i sadržaj sumpora. U protivnom, ako nije bilo izražajne mikrobiološke alteracije, prema aromatskim produktima pirolize može se protumačiti, da je prekursor ispitivanih bitumena kerogen tipa III.

Primljeno: 15. 1. 1988.

#### LITERATURA

- Alajbeg, A. & Štipak, B. (1985): Thermal Decomposition of Polystyrene Foam under Controlled Atmosphere and Temperature Conditions. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 7, 283—306, Amsterdam.
- Füchtbauer, H. & Goldschmidt, H. (1965): Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. *Geol. Rudnschau*, 55, 29—40, Stuttgart.
- Goldsmith, J. R. & Graf, D. L. (1958): Structural and Compositional Variations in Some Natural Dolomites. *Jour. Geol.*, 66, 678—673.
- Lewan, M. D. (1983): *Geochim. Acta* 47, 1471. Iz: Svob, V.: »Analiza stabilnih izotopa i njena primjena u naftnoj geokemiji«, str. 30—58. U: Alajbeg et al. (1987): »Primjena suvremenih postupaka u istraživanju naftno-geokemijskih supstrata«, str. 1—171, Fond struč. dok. INA-Razvoj i istraživanje, Zagreb.
- Magaš, N. i Marinčić, S. (1973): Tumač za listove Split i Primošten. Savezni geološki zavod, str. 1—47, Beograd.
- McCammon, R. B. & Wenniger, G. (1970): »The Dendrograph« iz »Computer Contribution«, 48. The University of Kansas, Lawrence.
- Šebečić, B. (1978): Classification of Recrystallized, Dolomitized and Bituminous Carbonate Rocks. *Geol. vjesn.*, 30/2, 711—729, Zagreb.
- Tissot, B. P. & Welte, D. H. (1978): *Petroleum Formation and Occurrence*, p. 149. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York.

#### Neobjavljeni radovi

- Ercegovac, M. (1985): Izvještaj o rezultatima organopetrografskih ispitivanja 13 uzoraka iz trogirskog područja (Vinišće—Biskupija—Radošić). Rudarsko-geološki fakultet Beograd. OOUR Grupa za regionalnu geologiju i paleontologiju, br. 4—40, str. 1—3, Beograd.
- Mamužić, P., Petričec, V. & Grimani, I. (1957): Geološko kartiranje područja Trogir—Perković—Muć—Vinišće. Geološki zavod. Fond struč. dok. INA-Naftaplin br. 6998, 1—51, Zagreb.
- Pezdić, J. & Perko Silva (1986): Izotopska mjerenja ugljika, sumpora i kisika u kerogenima, bitumenima i karbonatima. Institut Jožef Stefan, Odsek za spektroskopiju, K-2 181-86, str. 1—2, Ljubljana.
- Slovenec, D. (1978): Rendgenske analize karbonatnih sedimenata iz okolice Trogira (Stupanj strukturnog reda i sastava dolomita kao indikator uvjeta dolomitizacije). Fond struč. dok. INA-Razvoj i istraživanje, str. 1—4, Zagreb.
- Šebečić, B. (1986): Prikaz litoloških osobina prirodnih asfalta Radošića, str. 20—21. Iz: Vučković, J. i Šebečić, B. (1986): »Istraživanje bituminozno-kerogenih pojava na području Radošić (Trogirska Zagora)«, Fond struč. dok. INA-Projekta, IIC-137, str. 1—26, Zagreb.
- Vitrović, D. (1984): Izvještaj o organsko-geohemijskom ispitivanju 3 uzorka sedimenta Vinišće. Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, OOUR Odelejenje za organsku hemiju i biohemiju br. 447, str. 1—15, Beograd.
- Vitrović, D. (1985/86): Izvještaj o organsko-geohemijskom ispitivanju 3 uzorka iz Radošića. Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, OOUR Odelejenje za organsku hemiju i biohemiju, br. 73, str. 1—17, Beograd.
- Vučković, J. & Šebečić, B. (1986): Istraživanje bituminozno-kerogenih pojava na području Radošić (Trogirska Zagora). Fond struč. dok. INA-Projekta, IIC-137, str. 1—26, Zagreb.
- Zagorac, Z. & Rimac, I. (1964): Regionalna gravimetrijska karta Dinarida. Fond struč. dok. INA-Naftaplin, br. 6497, Zagreb.

### Sedimentologic and organo-geochemical characteristics of bituminous-kerogenous occurrences at Radošić near Split

B. Sebečić, A. Alajbeg, M. Vitezić and I. Opić

In Radošić, a village about 25 kilometers northwest from Split, four bituminous-kerogenous occurrences have been registered in Senonian limestones (Kevo, Gagić and Lastva pod Glavicom, Fig. 1, 2, 5) and in dolomites (Ninčevića Lokva, Fig. 3—4). The occurrences in limestones are of vein and of vein-stratum type, i. e. of infiltration and slight impregnation type, while in the dolomites the occurrences are of stratum i. e. of impregnation type.

Gagić's limestones are predominantly rudistid biosparrudites (Gp, Gp-Pp, g Gg), Lastva pod Glavicom are partially dolomitized biomicrites (w), intraclastic biomicrites (w) and intraclastic biodolospirites (g is equivalent to w) and Kevo globotruncanic biomicrites (w) and fossiliferous micrites (M).

Dolomites are mainly of finely and medium crystalline type of late diagenetic origin. Their primary micrite muds are in the central part of progressive-regressive sequences, relatively enriched with finely(-crypto-)crystalline quartz and plankton microfossils (Fig. 4). The composition of dolomites varies from  $Ca_{55,2} Mg_{44,8}$  to  $Ca_{35,0} Mg_{65,0}$  (average values  $Ca_{57,5} Mg_{42,5}$  of six samples).

According to organo-geochemical investigations the content of total organic matter in occurrences is variable and mostly low. An exception is the occurrence in Ninčevića Lokva, which should require a more detailed mining and geological investigation. The organic matter of all occurrences is very similar, which points out to its genetic affinity (Fig. 8—10). It is predominately of aromatic character consisting of benzene, over alkyl and alkenebenzene (as products of pyrolysis) towards indene and indan and their homologues, and then over naphthalene and homologues to tricyclic component parts as e. g. phenalene, phenatrene and anthracene. Only partially aliphatic products of pyrolysis are visible, while also several compounds containing sulphur of benzothiophene type have been found. Supposing that the difference in the representation of aliphatic component in the investigated samples is the consequence of microbiologic alteration, we could presume, that bitumens could have originated from kerogene type II. Otherwise, their precursor is kerogene type III. According to the grouping of elements in the ashes of particular types of organic matter (Fig. 11) from bituminous-kerogenous occurrences at Radošić and Vinišće (about 30 kilometers southwest from Radošić), a hypothesis can be pointed out, that there is a similarity in grouping of microelements in kerogene and bitumen II. This statement is based on high coefficients of correlation of B and Ba, Go and Mo as well as of Ni and Sn (and V).

TABLA — PLATE I

1. Izdanci bituminozno-kerogenih rudistnih vapnenaca (Gagić).  
Outcrops of bituminous-kerogenous rudistan limestones at Gagić.
2. Izdanak bituminozno-kerogenog dolomita (Ninčević Lokva).  
Outcrop of bituminous-kerogenous at Ninčevića Lokve.
3. Izdanak bituminozno-kerogenog vapnenca (Lastva pod Glavicom).  
Outcrop of bituminous-kerogenous limestone at Lastva pod Glavicom.

1



2



3

